

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-044457

(43)Date of publication of application : 26.02.1991

(51)Int.Cl.

C23C 8/26

(21)Application number : 01-177660

(71)Applicant : DAIDO SANSO KK

(22)Date of filing : 10.07.1989

(72)Inventor : TAWARA MASAAKI  
TOMOTA KOICHI  
KITANO KENZO  
MINATO TERUO

## (54) METHOD FOR NITRIDING STEEL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To allow nitrogen to rapidly react with the surface of steel and to simply form a uniform hard nitrided layer by holding the steel in an atmosphere of a fluorine-contg. reactive gas to form a fluoride layer on the surface and by heating the steel in a nitriding atmosphere.

CONSTITUTION: Steel is held at a prescribed temp. in an atmosphere of a fluorine-contg. reactive gas. A gaseous fluorine compd. such as NF<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub> or SF<sub>6</sub> or fluorine-contg. gaseous halogen is suitable for use as the fluorine-contg. reactive gas. Oxides such as FeO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of the steel form a fluoride film contg. FeF<sub>2</sub> and CrF<sub>2</sub> and foreign matter such as O<sub>2</sub> adsorbed on the surface is removed. The steel is then heated to about 480–700° C in a nitriding atmosphere of NH<sub>3</sub>, etc. The fluoride film is reduced or broken to form an active metal base, active N is adsorbed and a hard nitrided layer is rapidly and uniformly formed on the surface of the steel.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-44457

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 8/26

識別記号

厅内整理番号

7139-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)2月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

## ⑭ 発明の名称 鋼の窒化方法

⑮ 特 願 平1-177660

⑯ 出 願 平1(1989)7月10日

⑰ 発 明 者 田 原 正 昭 大阪府高槻市宮之川原5丁目35-4

⑰ 発 明 者 友 田 孝 一 大阪府泉南郡阪南町尾崎285-1 公団尾崎14-402

⑰ 発 明 者 北 野 憲 三 大阪府河内長野市小山田町1498-1

⑰ 発 明 者 湊 輝 男 和歌山县橋本市城山台3丁目38-2

⑰ 出 願 人 大同酸素株式会社 大阪府大阪市中央区東心斎橋1丁目20番16号

⑰ 代 理 人 弁理士 菅原 弘志

## 明細書

## 1. 発明の名称

鋼の窒化方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 鋼材の表面に窒素を反応させて硬質の窒化層を形成する鋼の窒化方法において、鋼材を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に保持して表面層にフッ化物膜を生成した後窒化雰囲気中で加熱して窒化層を形成することを特徴とする鋼の窒化方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業状の利用分野〕

本発明は鋼の表面に窒化層を形成して耐摩耗性等向上させる鋼の窒化方法に関する。

## 〔従来の技術〕

耐摩耗性、耐食性、疲労強度等の機械的性質を向上させる目的で、鋼材の表面に窒化物の層を形成する窒化法あるいは、浸炭窒化法として従来採用されてきた方法は次のようなものである。

(1) NaCN、KCN等のシアン系溶融塩によ

## る方法(タフトライド法)

(2) グロー放電による窒化(イオン窒化)

(3) アンモニア又はアンモニアと炭素源を有するガス(例えばRXガス)との混合ガスによる窒化(ガス窒化、ガス軟窒化)

これらのうち、(1)の方法は、有害な溶融塩を用いるので作業環境、廃棄物処理等の点で将来的に好ましくない。また、(2)の方法は、低真空のN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>雰囲気中でグロー放電により窒化するもので、スパッタリングに伴なう清浄化作用により酸化皮膜の影響は少なくなるが、局部的な温度差による窒化ムラが発生しやすい。また、この方法は、処理物の形状寸法に制約が大きく、コスト高となるという問題点がある。さらに、上記(3)の方法は、窒化ムラが生じやすい等、処理の安定性に問題があり、しかも深い窒化層を得るために長時間を要するという問題点もある。

一般に、鋼は500°C以下の温度で窒化されるが、鋼表面層への窒素の吸着、拡散には酸化皮膜やO<sub>2</sub>の吸着皮膜が存在しないことが望ましい。

また、酸化皮膜の存在は、窒化ガスであるアンモニアの解離度を助長する点でも好ましくない。しかしながら、実際にはガス窒化法において酸化皮膜の形成を防止することは不可能であり、例えばクロムを多量に含まない肌焼鋼や構造用鋼の場合でも400°Cの温度では、NH<sub>3</sub>やNH<sub>3</sub>+RXの雰囲気下でも薄い酸化物層が形成される。クロム等酸素との親和力の大きい元素を多量に含む鋼種ではこの傾向が更に強くなる。

このような酸化物の形成は、同一部品でも表面状態や加工条件等によって変化し、結果的に不均一な窒化層を形成していた。典型的な例として、たとえばオーステナイト系のステンレスの加工硬化品等の場合は、処理炉に装入する前にフッ硝酸洗浄して表面の不働態皮膜を完全に除去しても、満足な窒化層を形成するのは殆ど不可能である。なお、窒化ムラについてはガス軟窒化のみでなく、窒化鋼やステンレス鋼に対するアンモニアのみによる窒化（ガス窒化）においても同様に発生する。又通常の構造用鋼の場合でも歴史の如き形

ス上シンプルなシステムを提供することを課題としている。

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は次のような方法を提供する。

すなわち、本発明にかかる鋼の窒化方法は、鋼材の表面に窒素を反応させて硬質の窒化層を形成する鋼の窒化方法において、鋼材を含む反応ガスを含む反応ガス雰囲気中に保持して表面層にフッ化物を生成した後窒化雰囲気中で加熱して窒化層を形成することを特徴としている。

本発明で使用されるフッ素含有反応ガスとしては、例えばNF<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、等のフッ素化合物もしくはフッ素を含むハロゲンガスがある。これらフッ素化合物のうち、反応性、取扱い性等の面でNF<sub>3</sub>が最も優れており、実用的である。上記フッ素を微量に含有する反応ガス雰囲気下で鋼の被加工物を例えばNF<sub>3</sub>の場合150~350°Cの温度に加熱保持し、被加工物表面をエッチングした後、公知の窒化用ガス、例

状の複雑な部品の場合空化ムラが発生し易いという基本的な問題がある。

上記のような、ガス窒化、ガス軟窒化の本質的な問題点を改良する手段として、塩化ビニル樹脂を処理物（ワーク）とともに炉に装入する方法や、CH<sub>4</sub>、CI等をふりかけて200~300°Cに加熱し、HC1を発生させて酸化物の発生を防止するとともにその除去をはかる方法、或は予め表面にメッキを施して酸化物を抑制する方法等が過去に提唱されたことがあるが、殆ど実用化されていないのが現状である。HC1によって鋼表面にFeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>が生成されるが、これらは空化温度以下の温度で極めて脆く、しかも昇華、蒸発しやすいため、若干の酸化皮膜抑制効果はあるものの取扱そのもの煩雑さと相まって実用的には有効とは云えないものである。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑み、被処理物の酸化皮膜による窒化ムラ等の発生を効果的に解消すること、およびこの目的を達成するため、処理プロセ

ス上シンプルなシステムを提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は次のような方法を提供する。

すなわち、本発明にかかる鋼の窒化方法は、鋼材の表面に窒素を反応させて硬質の窒化層を形成する鋼の窒化方法において、鋼材を含む反応ガスを含む反応ガス雰囲気中に保持して表面層にフッ化物を生成した後窒化雰囲気中で加熱して窒化層を形成することを特徴としている。

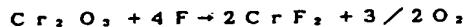
本発明で使用されるフッ素含有反応ガスとしては、例えばNF<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、等のフッ素化合物もしくはフッ素を含むハロゲンガスがある。これらフッ素化合物のうち、反応性、取扱い性等の面でNF<sub>3</sub>が最も優れており、実用的である。上記フッ素を微量に含有する反応ガス雰囲気下で鋼の被加工物を例えばNF<sub>3</sub>の場合150~350°Cの温度に加熱保持し、被加工物表面をエッチングした後、公知の窒化用ガス、例

えばアンモニアを用いて窒化処理（又は浸炭窒化処理）を行なうのである。フッ素を含む反応ガス雰囲気のフッ素濃度は例えば1000~10000ppmであり、該雰囲気中での保持時間は、鋼種、ワークの形状寸法、加熱温度等に応じて適当な時間を選べばよく、通常は十数分乃至数十分である。

本発明の方法をより具体的に説明すると、鋼製のワークを例えば脱脂洗浄し、第1図に示すような熱処理炉1に装入する。この炉1は、外殻2内に設けたヒータ3の内側に内容器4を入れたピット炉で、ガス導入管5と排気管6が挿入されている。ガス導入管5にはポンベ15、16から流量計17、バルブ18等を経由してガスが供給される。内部の雰囲気はモータ7で回転するファン8によって搅拌される。ワーク10は金鋼製のコンテナ11に入れて炉内に装入される。図中、13は真空ポンプ、14は除害装置である。この炉中にフッ素を含む反応ガス、例えばNF<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを導入し、所定の反応温度に加熱

### 特開平3-44457(3)

する。NF<sub>3</sub>は250～400℃の温度で活性基のF分を発生し、このFが鋼表面のFe、Cr素地或はFeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物と迅速に反応して、例えば次式に示す如く、表面にFeF<sub>2</sub>、FeF<sub>3</sub>、CrF<sub>2</sub>、CrF<sub>3</sub>等の化合物を金属組織中に含むごく薄いフッ化膜が形成される。



この反応により、ワーク表面の酸化皮膜はフッ化膜に変換され、表面に吸着されたO<sub>2</sub>も除去される。そして、このようなフッ化膜は、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oが存在しない場合600℃以下の温度で安定であって後続の窒化処理温度までの間ににおける金属素地への酸化皮膜の形成やO<sub>2</sub>の吸着を防止すると考えられる。

このように、フッ素を含有する反応ガスで処理したワークは、引続き480～700℃の窒化温度に加熱され、NH<sub>3</sub>或はNH<sub>2</sub>と炭素源を有するガス（例えばRXガス）との混合ガスを添加す

問題は生じない。

上記本発明の操作プロセス上の大きな特徴は、フッ化膜を形成させる反応ガスとしてNF<sub>3</sub>の様な常温で反応性がなく、ガス状の取り扱い易い物質を用いることにより、メッキ処理や固体のPVC液体の塩素源を用いるなどの方法に比べて処理が連続操作となるなどプロセスがシンプルな点にある。タフトライド方式は、窒化層の付き廻り性や疲労強度の向上への効果等すぐれた方法と云えるが作業環境、公害設備等への大きな費用がかかる点で将来に拓けた方法とは云えない。上記プロセスでは処理廃ガスを除害化するための簡易な装置だけで充分であり、タフトライド方式と同等以上の付き廻り性で窒化ムラの排除が可能となるほか、タフトライド方式が浸窒と同時に浸炭も進行するのに比べて、純窒化のみも可能である。

#### [実施例1および比較例1]

SUS、305系加工硬化品（ネジ）をフロン洗浄したのち、第1図に示すような処理炉1に入

ると、フッ化膜はH<sub>2</sub>又は微量の水分によって例えれば次式のように還元或いは破壊され、活性な金属素地が形成されると推測される。



このように、活性な金属素地が形成されると同時に活性基のNが吸着されて金属内に侵入、拡散してゆき、その結果、表面にCrN、Fe<sub>2</sub>N、Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>4</sub>N等の窒化物を含有する化合物層が形成される。

このような化合物層が形成されるのは、従来の窒化法でも同様であるが、従来法では、常温より窒化温度まで昇温する間に形成される酸化皮膜や、このとき吸着されるO<sub>2</sub>分によって表面の活性度が低下しているので、Nの表面吸着の度合が低く、不均一である。また、このような不均一性は、NH<sub>3</sub>の分解の度合を炉内で均一に保つことが实际上困難であることによっても拡大されるのである。本発明ではワーク表面におけるNの吸着が均一かつ迅速に行なわれる所以、上記のような

れ、NF<sub>3</sub>を5000ppm含有するN<sub>2</sub>ガス雰囲気で300℃で15分間保持した。その後530℃に加熱し、50%NH<sub>3</sub>+50%N<sub>2</sub>の混合ガスを炉内に導入して窒化処理を行ない、しきるのち空冷して取り出した。

得られたワークの窒化層の厚みは均一で、その硬度は、基材の部分が360～380HVであるのに対し、表面硬度が1100～1300HVであった。

これに対し、比較例として同じワークをフロン洗浄後フッ硝酸処理したのち上記炉に入れ、75%NH<sub>3</sub>中で530℃および570℃で3時間加熱したが、いずれの処理でも形成された窒化層の厚みに大きなバラツキがあり、全く窒化層が形成されていない部分が多くあった。

上記実施例と比較例について、EPMAで表面層の元素分析を行なった結果を第2図に示す。また、両者の表面付近の顕微鏡組織を第3図および第4図に示す。

#### [実施例2]

SUS305のタッピンネジをアセトジ洗浄後第1回に示す炉に入れNF<sub>3</sub>を5000ppm含有するN<sub>2</sub>雰囲気下で280℃15分間保持その後470℃に昇温しN<sub>2</sub>+90%H<sub>2</sub>下で30分間保持した後20%NH<sub>3</sub>+80%RXにて8H室化して取り出した。

40~50μの室化層がネジの表面全体に形成されていたが、表面硬度はHv=650~750この室化層は5%硫酸に対して、基材とそれ程遜色のない耐食性を示した。

#### [実施例3および比較例3]

エメリー研磨した熱間金型部品(SKD61)をワータとして第1図に示す炉に入れ、NF<sub>3</sub>を3000ppm含有するN<sub>2</sub>雰囲気中で、300℃で15~20分間加熱したのち、570℃まで加熱し50%NH<sub>3</sub>+50%N<sub>2</sub>の混合ガスで3時間処理した。その結果、表面硬度1000~1100Hv(基材450~500Hv)、厚さ120μmの均一な室化膜を得られた。

度は450~480Hvであった。このワークの回転曲げ疲労強度試験を行なった結果は44kg/mm<sup>2</sup>で、従来のガス軟室化品に較べて同等又はそれ以上であった。

#### [発明の効果]

以上の説明から明らかなように、本発明の室化法は従来のガス室化、ガス軟室化を改良するもので、均一な室化層を迅速に得ることが可能となった。また、鋼種、加工段階、前処理状態等の如何にかかわらず良好な室化層を得ることができ、穴やスリットを有する部品でも室化が可能である。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼のような室化困難な鋼種に対しても、容易に室化できる等の利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は処理炉の1例をあらわす断面図、第2図は元素分析結果を示すチャート、第3図、第4図は加工品の表面層の顕微鏡組織写真である。

特許出願人 大同酸素株式会社

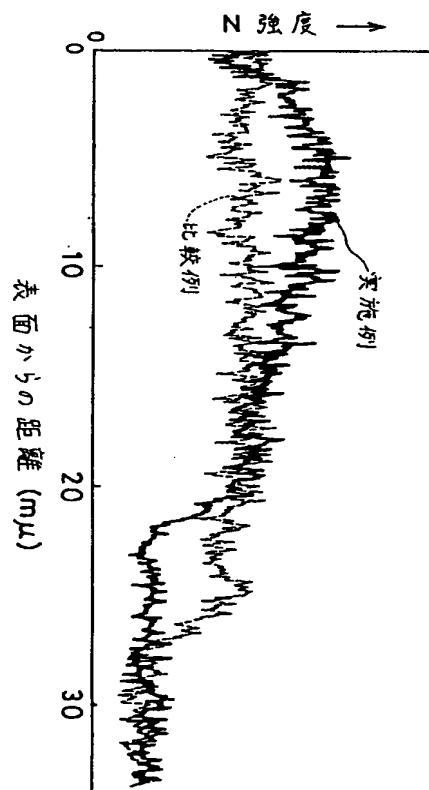
これに対し、比較例として、同じ部品をフッ硝酸洗浄したのち、570℃で3時間室化処理したものの室化膜は、最も厚い所で90~100μmであり、バラツキが大きく、しかも面荒れがひどかった。

#### [実施例3および比較例3]

室化鋼(SACM1)を洗浄後、第1図に示す炉に入れ、NF<sub>3</sub> 5000ppmを含むN<sub>2</sub>ガス中で280℃にて20分間保持し、その後550℃に昇温して75%NH<sub>3</sub>中で12時間加熱したところ、得られた室化層の厚さは0.42mmであった。比較例として従来法で同じ部品を室化した時の室化層の厚さは0.28mmであった。

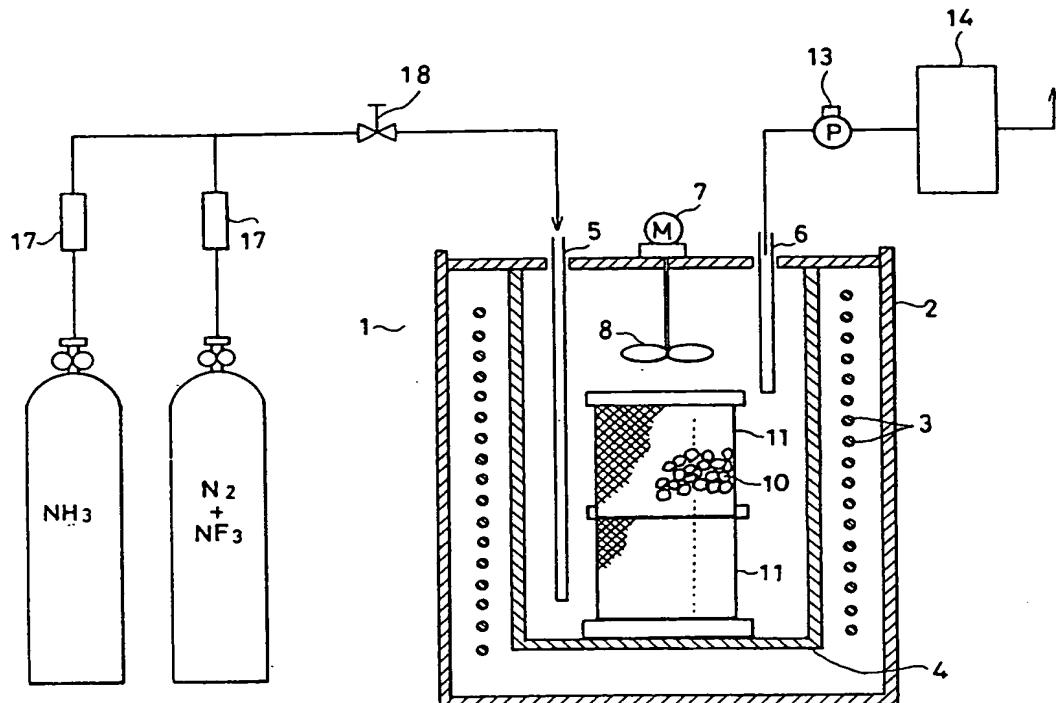
#### [実施例4]

構造用炭素鋼(S45C)の金型部品を洗浄後、NF<sub>3</sub>ガスを5000ppm含有する雰囲気下で300℃で20分間保持し、その後530℃に昇温してNH<sub>3</sub>+50%RXにて4時間処理した後、油冷して取り出した。得られた室化層の硬

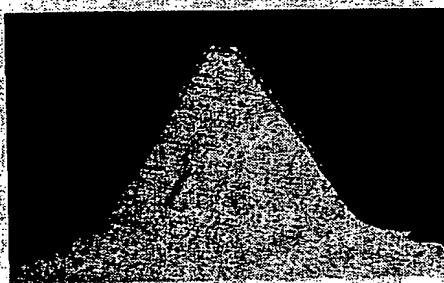


第2図

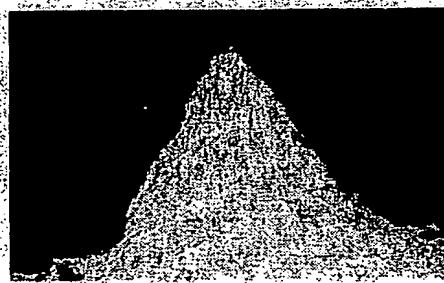
第1図



第3図 実施例 (×100)



第4図 比較例 (×100)



## 手 続 補 正 書 (方式)

平成1年11月14日

特許庁長官署

1. 事件の表示 平成1年特許願第177660号
2. 発明の名称 銅の空化方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住所(居所) 大阪府大阪市中央区東心斎橋1丁目20番16号  
氏名(名称) 大同特殊鋼株式会社  
取締役社長 青木 弘
4. 代理人 〒530  
住所(居所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号  
氏名(名称) 南森町中央ビル内  
井理士管原弘志  
電話 (06) 356-1439
5. 補正命令の日付 平成1年10月16日(発送日 平成1年10月31)
6. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄
7. 補正の内容  
(1) 明細書の第13頁第18行の「顕微鏡組織写真」を「金属組織写真」と訂正する。

1.11.16  
特許庁  
印

## 手続補正書

特許庁長官殿

平成2年10月3日



1. 事件の表示 平成1年特許願第177660号

2. 発明の名称 鋼の窒化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 住所(居所) 大阪府大阪市中央区東心斎橋1丁目20番16号  
 氏名(名称) 大同酸素株式会社  
 取締役社長 青木 弘

4. 代理人 〒530

住所(居所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号  
 南森町中央ビル内  
 氏名(名称) (8361) 弁理士 菅原弘志  
 電話 (06)356-1439

6. 補正命令の日付 自発

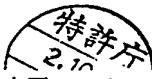
5. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄及び図面

## 8. 補正の内容

- (1) 明細書の第1頁第20行の「KCN」を「KCNO」と訂正する。
- (2) 同第2頁第18行の「以下」を「以上」と訂正する。
- (3) 同第3頁第13行乃至第14行の「加工硬化品」を「冷間加工品」と訂正する。
- (4) 同第3頁第14行の「フッ硝酸」を「フッ硝酸により」と訂正する。
- (5) 同第4頁第15行の「煩雑さと」を「煩雑さや炉材の損傷が著しいこと」と訂正する。
- (6) 同第4頁第18行の「事情に鑑み、被処理物の」を「事情に鑑み、窒化処理前洗浄後の残存有機無機異物や被処理物の」と訂正する。
- (7) 同第5頁第10行の「物を」を「膜を」と訂正する。
- (8) 同第5頁第13行の「SF<sub>6</sub>、等」を「SF<sub>6</sub>、F<sub>2</sub>等」と訂正する。
- (9) 同第6頁第3行の「フッ素濃度は」を「フッ素化合物濃度は」と訂正する。



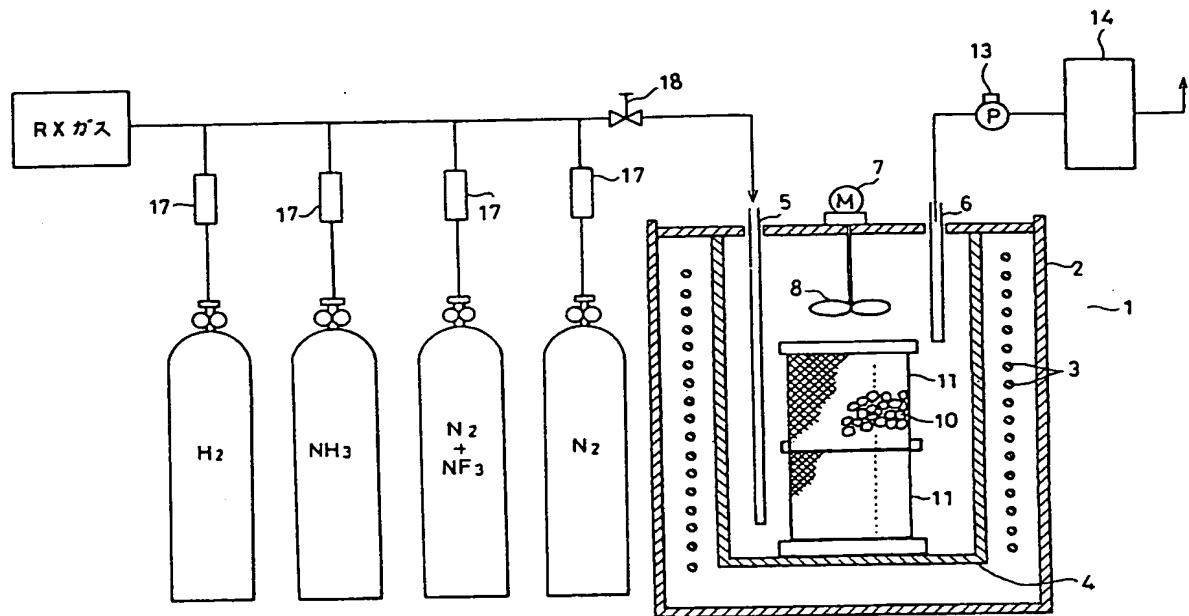
- (10) 同第7頁第2行の「このFが鋼表面の」を「このFが表面に残存している有機無機の異物を除去すると共に、鋼表面の」と訂正する。
- (11) 同第10頁第4行の「導入して窒化処理を」を「導入して3H窒化処理を」と訂正する。
- (12) 同第10頁第7行の「360～380HV」を「260～280HV」と訂正する。
- (13) 同第11頁第1行の「アセトジ」を「アセトン」と訂正する。
- (14) 同第11頁第2行の「第1回に」を「第1回に」と訂正する。
- (15) 同第11頁第8行の「Hu」を「Hv」と訂正する。

## 9. 添付書類の目録

(1) 訂正後の第1図

1通

第1図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**